



JC955 U.S. PTO

10/017344



12/14/01

#2

## Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

**Aktenzeichen:** 100 63 299.8

**Anmeldetag:** 19. Dezember 2000

**Anmelder/Inhaber:** Bayer Aktiengesellschaft, Leverkusen/DE

**Bezeichnung:** Iodharze

**IPC:** B 01 J, C 02 F, C 07 B

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 17. Oktober 2001  
**Deutsches Patent- und Markenamt**  
**Der Präsident**  
Im Auftrag

1001

Iodharze

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von monodispersen Ionenaustauschern mit Polyiodidgruppen, die Iodharze selber sowie deren Verwendungen zur Trinkwasserdesinfektion oder Trinkwasseraufbereitung.

Fehlendes sauberes Wasser ist bei weitem das größte Gesundheitsproblem weltweit. Laut WHO (World Health Organization) sterben täglich ca. 50.000 Menschen an den Krankheiten, die durch verseuchtes Wasser ausgelöst werden.

Eine Möglichkeit Trinkwasser zu desinfizieren besteht in der Verwendung von Ionenaustauscherharzen, die es gestatten, Halogene zu speichern und gezielt wieder freizusetzen. Als bevorzugtes Halogen in kleinen POU-Systemen eignet sich Iod. Dabei sollte das Harz so beschaffen sein, dass es eine kleine Menge Iod kontrolliert und über einen längeren Zeitraum abgibt. Iod ist dabei als Triiodid, Pentaiodid, Heptaoidid und gegebenenfalls als höher iodierter Polyiodide ionisch über quartäre Ammoniumgruppen an das Harz gebunden.

Bei der Herstellung der Iodharze müssen sogenannte "Iod-Verkrustungen" vermieden werden. Diese Verkrustungen verhindern eine gleichmäßige Beladung des Harzes mit Iod und werden beim Gebrauch als erste ausgewaschen. Das führt zu einer überhöhten anfänglichen Iodabgabe und zu einem raschen Abfall der Iodkonzentration bis zu niedrigen Werten. Von Gerätenutzern zur Wasserdesinfektion werden zahlreiche Beispiele berichtet, in denen derartige Harze eingesetzt wurden, die zu hohen Iodgehalten (>10 ppm) im behandelten Wasser führten (US-A 42 38 477 Kolumne 1, Zeilen 41-55).

US-A 3.817.860 und US-A 3.923.665 beschreiben die Desinfektion von Wasser mit einem Bakterizid auf Basis starkbasischer heterodisperser Ionenaustauscher mit Polyiodidgruppen. Als einzig brauchbares Polyiodid wird Triiodid genannt. Höhere

Polyiodidionen, an starkbasische Ionenaustauscher gebunden, geben Iod in die Lösung ab. Das starkbasische Harz, in der handelsüblichen Chlorid- oder Sulfat-Form, wird batchweise oder in einer Säule mit einer 1-molaren wässrigen Kaliumiod-Lösung versetzt, die Kaliumiodid und Iod im Verhältnis 3,5:1 (mol/mol) enthält. Iod wird dabei bezogen auf die Kapazität des starkbasischen Harzes unterstöchiometrisch (70 bis 80 % sind ausreichend, 96 bis 98 % in den Beispielen erwähnt) eingesetzt. Das starkbasische Harz kann auch vor der Behandlung mit der Kaliumiod/Iod-Lösung in der Säule mit Kaliumiodid-Lösung in die Iodid-Form überführt werden. Das mit der Triiodid-Lösung reagierte Harz wird anschließend gründlich mit destilliertem Wasser gewaschen. Optional kann vor der Wasserwäsche das Harz zur Entfernung von überschüssigem Iod und höherer Polyiodide als Triiodid mit Kaliumiodid-Lösung behandelt werden.

US-A 4.187.183 und US-A 4.190.529 beschreiben heterodisperse Mischformpolyhalogenidharze zur Desinfektion von Wasser und ihre Anwendung. Die Harze werden durch Reaktion eines starkbasischen Anionenaustauscherharzes, bevorzugt in der Chloridform, mit einer Mischung aus Halogen und Halogenidsalz in Wasser erhalten. Die Anionen des Desinfektionsharzes bestehen aus Gemischen von Tri- und Pentahalogeniden (Halogen: Iod oder/und Brom). Im Gegensatz zu US-A 3.817.860 und US-A 3.923.665 ist das Molverhältnis Halogen zu Halogenid stets kleiner 1 und die bevorzugte Halogenidmenge kleiner als die stöchiometrische Menge, die man zur vollständigen Beladung aller Stellen am Harz benötigt.

US-A 4.238.477 beschreibt die Herstellung homogener heterodisperser Polyiodidharz-Desinfektionsmittel. Dabei wird ein kommerzielles, starkbasisches Anionenaustauscherharz aus der Chlorid-Form mit einem KI-Überschuss (20 bis 100 mol-%) in die Iodid-Form überführt. Anschließend wird aus einem separaten Gefäß Iod mittels warmem, salzfreiem Wasser im Kreis über das Iodid-Harz gepumpt, bis das Iod vollständig gelöst und vom Harz aufgenommen worden ist. Wegen der geringen Löslichkeit von Iod in Wasser (0,3 g/L bei 25°C und 0,78 g/L bei 50°C) sind höhere Temperaturen (>40°C, für kommerzielle Zwecke 60 bis 95°C) und lange Reaktionszeiten

nötig. Bei höheren Temperaturen sublimiert Iod bereits merklich, was zu Problemen in der Handhabung und mit der exakten Beladung führt. Das Verfahren ist auf die Produktion kleiner Mengen beschränkt (US-A 4.999.190, Kolumne 2, Zeile 36 bis 46).

5

US-A 4.999.190 beschreibt die direkte Herstellung eines heterodispersen Polyiodidharzes, das Penta- und Triiodidgruppen enthält, durch portionsweise Zugabe eines starkbasischen Anionenaustauscherharzes in der Chloridform zu einer Polyiodidlösung. Die Polyiodidlösung wird hergestellt, indem man Kaliumiodid in Wasser bei 10 45°C löst (8 bis 10 molal) und anschließend soviel Iod zugibt, so dass eine Lösung entsteht, die Tri- und Pentaiodidionen enthält (8 bis 10 molal). Mindestens 50 % der Polyiodidionen sind Pentaiodid. Bei erhöhter Temperatur (30 bis 60°C) wird portionsweise ein feuchtes, starkbasisches Anionenaustauscherharz in der Chloridform zugegeben und die Reaktionsmischung umgerührt. Nach beendeter Reaktion wird 15 das iodierte Harz mit destilliertem Wasser gewaschen.

US-A 4.420.590 beschreibt die batchweise Herstellung eines bakteriziden heterodispersen Harzes durch Umsetzung eines starkbasischen Anionenaustauscherharzes mit Iod, Kaliumiodid und Kaliumbromid und die Desinfektion von Wasser damit. Im 20 Unterschied zu US-A 3.817.860 ist ein kleiner Teil (8 bis 25 %) des Kaliumiodids durch Kaliumbromid ersetzt und es wird nur 60 % der Harzmenge von US-A 3.817.860 eingesetzt. Die abgegebene Halogenmenge (Iod, Brom plus Ionen) ist auf ca. 15 bis 25 % im Vergleich zu US-A 3.817.860 reduziert.

25 US-A 5.431.908 beschreibt die Herstellung eines heterodispersen Polyhalogenidharz-Desinfektionsmittels. Ein starkbasisches Anionenaustauscherharz wird zunächst in die Iodid- bzw. Bromid-Form gebracht und anschließend im Kreis mit einer wässrigen Polyhalogenidlösung (bevorzugt Polyiodid) bei Raumtemperatur beladen. Harz und Polyhalogenidlösung befinden sich in zwei getrennten Behältern.

30

Alle im Stand der Technik beschriebenen Ionenaustauscherharze, die zur Wasserdeseinfektion eingesetzt werden, sind hetero- oder polydispenser Natur, d. h. sie besitzen eine breite Korngrößenverteilung, verbunden mit den Nachteilen von Druckverlusten, niedrigeren Durchflussgeschwindigkeiten, niedrigen Austauschgeschwindigkeiten, insbesondere während des Einsatzes länger werdenden Kontaktzeiten sowie verminderter mechanischer und osmotischer Stabilität in Trinkwasseraufbereitungs- sowie Trinkwasserdesinfektionsanlagen.

Im Markt bestand der Bedarf nach Ionenaustauscherharzen, die die oben genannten Nachteile nicht aufweisen und somit eine Trinkwasserdesinfektion bzw. Trinkwasseraufbereitung über einen längeren Zeitraum hinweg störungsfrei gewährleisten.

Die Aufgabe wurde dadurch gelöst, dass man monodisperse starkbasische Anionenaustauscher mit Polyiodidgruppen zur Trinkwasserdesinfektion und Trinkwasseraufbereitung einsetzt, die direkt aus der Lieferform des starkbasischen Anionenaustauscherharzes (meist Chlorid- oder Sulfatform) auch großtechnisch herstellbar sind, deren Iodbeladung variabel einstellbar ist, die eine lange Wirksamkeit zur Trinkwasserdesinfektion haben und auch in Wässern mit hohen Salzgehalten anwendbar sind.

Die vorliegende Erfindung betrifft daher ein Verfahren zur Herstellung monodisperser starkbasischer Anionenaustauscher mit Polyiodidgruppen, dadurch gekennzeichnet, dass man

- A) monodisperse starkbasische Anionenaustauscher in einem Behälter in Wasser vorlegt und
- B) in einem zweiten Behälter eine Mischung aus Iod, Iodidsalz und Wasser herstellt und
- C) die wässrige Phase aus B) im Kreis über das Harz fährt, bis alle Iodkristalle aufgelöst sind.

Die gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten monodispersen Iodharze weisen einen Iodgehalt zwischen 450 und 600 g pro Liter Iodharz, bevorzugt zwischen 480 und 550g pro Liter Iodharz auf. Die Iodabgabe nach Elution mit 2-4 Litern Modellwasser liegt im Bereich von 3-7 ppm Iod, der Iodidgehalt unter 4 ppm.

Geeignete monodisperse starkbasische gelförmige Anionenaustauscher für den Verfahrensschritt A) werden beispielsweise in EP-A 1.000.660 beschrieben.

Man erhält diese monodispersen gelförmigen starkbasischen Ionenaustauscher durch ein Verfahren mit den Schritten

a) Ausbilden einer Suspension von Saatpolymerisat in einer kontinuierlichen wässrigen Phase,

b) Quellen des Saatpolymerisates in einem Monomergemisch aus Vinylmonomer, Vernetzer und Radikalstarter,

c) Polymerisieren des Monomergemisches im Saatpolymerisat,

d) Funktionalisieren des gebildeten Copolymerisates durch Chlormethylierung und anschließende Aminierung,

das dadurch gekennzeichnet ist, dass das Saatpolymerisat ein vernetztes Polymerisat mit einem Quellungsindex von 2,5 bis 7,5 (gemessen in Toluol) und mit einem Gehalt an nicht verdampfenden, löslichen Anteilen (gemessen durch Extraktion mit Tetrahydrofuran) von weniger als 1 Gew.-% ist.

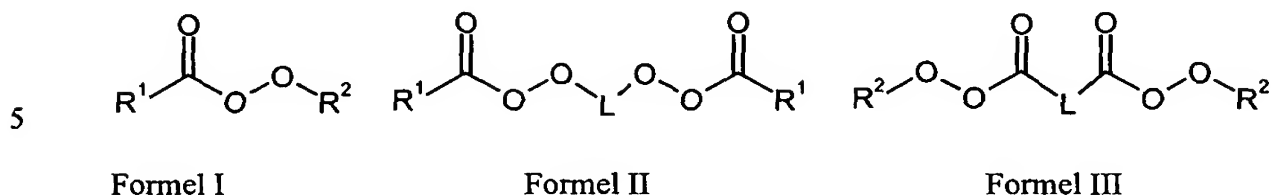
In einer besonderen Ausführungsform des Verfahrens gemäß EP-A 1.000.660 wird als Saatpolymerisat ein vernetztes Polymerisat, hergestellt aus

- i) 96,5 bis 99,0 Gew.-% Monomer,
  - ii) 0,8 bis 2,5 Gew.-% Vernetzer und
  - 5    iii) 0,2 bis 1,0 Gew.-% aliphatischer Peroxyester als Polymerisationsinitiator,
- verwendet.

10    Monomere (i) zur Herstellung des Saatpolymerisates sind Verbindungen mit einer radikalisch polymerisierbaren C=C-Doppelbindung pro Molekül. Bevorzugte Verbindungen dieser Art umfassen aromatische Monomere wie beispielsweise Vinyl- und Vinylidenderivate des Benzols und des Naphthalins, wie beispielsweise Vinyl-  
naphthalin, Vinyltoluol, Ethylstyrol,  $\alpha$ -Methylstyrol, Chlorstyrole, vorzugsweise Styrol, sowie nicht-aromatische Vinyl- und Vinylidenverbindungen, wie beispielsweise  
15    Acrylsäure, Methacrylsäure, Acrylsäure-C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-alkylester, Methacrylsäure-C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-alkylester, Acrylnitril, Methacrylnitril, Acrylamid, Methacrylamid, Vinylchlorid, Vinylidenchlorid und Vinylacetat sowie Gemische aus diesen Monomeren, Vorzugsweise werden die nicht-aromatischen Monomeren in untergeordneten Mengen, vorzugsweise in Mengen von 0,1 bis 50 Gew.-%, insbesondere 0,5 bis 20 Gew.-%,  
20    bezogen auf aromatische Monomere, verwendet. In den meisten Fällen wird man jedoch ausschließlich aromatische Monomere verwenden.

Als Vernetzer ii) sind Verbindungen geeignet, die zwei oder mehr, vorzugsweise zwei bis vier radikalisch polymerisierbare Doppelbindungen pro Molekül enthalten.  
25    Beispielhaft seien genannt: Divinylbenzol, Divinylnaphthalin, Trivinylbenzol, Divinylnaphthalin, Trivinylbenzol, Diethylenglycoldivinylether, Octadien-1,7, Hexadien-1,5, Ethylenglycoldimethacrylat, Triethylenglycoldimethacrylat, Trimethylolpropantrimethacrylat, Allylmethacrylat und Methylen-N,N'-bisacrylamid. Divinylbenzol wird als Vernetzer bevorzugt. Für die meisten Anwendungen sind kommerzielle Divinylbenzolqualitäten, die neben den Isomeren des Divinylbenzols auch  
30    Ethylvinylbenzole und Naphthalin enthalten, ausreichend.

Aliphatische Peroxyester iii) zur Herstellung von Saatpolymerisaten entsprechen den Formeln I, II oder III



worin

10

$\text{R}^1$  für einen Alkylrest mit 2 bis 20 C-Atomen oder einen Cycloalkylrest mit bis zu 20 C-Atomen steht,

15

$\text{R}^2$  für einen verzweigten Alkylrest mit 4 bis 12 C-Atomen steht und

$\text{L}$  für einen Alkylrest mit 2 bis 20 C-Atomen oder einen Cycloalkylenrest mit bis zu 20 C-Atomen steht.

20

Im Verfahren zur Herstellung der monodispersen gelförmigen starkbasischen Ionenaustauscher gemäß EP-A 1.000.660 können zusätzlich Inhibitoren eingesetzt werden oder die Komponenten zur Herstellung des Saatpolymerisats mikroverkapselt werden. Der Inhalt der EP-A 1.000.660 gilt deshalb von der vorliegenden Anmeldung mit umfasst.

25

Neben diesen gelförmigen Harzen können aber auch makroporöse Ionenaustauscher, wie sie beispielsweise nach DE-A 199 40 864 hergestellt werden, eingesetzt werden. Bei ihnen wird während der Polymerisation ein Porogen zugesetzt. Unter einem Porogen versteht man eine chemische Substanz, die mit den Monomeren mischbar ist, das entstehende Polymere aber nicht löst oder quillt. Die Austauscherharze werden im Verfahrensschritt A) in der Salzform eingesetzt. Bevorzugte Gegenionen sind

30



Chlorid, Sulfat oder Hydroxid, besonders bevorzugt Chlorid. Als eine Variante kann das Harz auch vor der Iodierung in die Iodid-Form überführt werden.

5 Zur Iodierung können als Iodidsalze Alkali-, Ammonium- oder Erdalkali-Iodide eingesetzt werden. Bevorzugt wird Kalium-, Natrium- und Ammonium-Iodid, besonders bevorzugt wird Kaliumiodid eingesetzt.

10 Pro mol starkbasischem Anionenaustauscherharz in der Salzform werden im Verfahrensschritt B) in einem zweiten Behälter 0,7 bis 2,0 mol Iodid, bevorzugt 1,0 bis 1,5 mol Iodid, besonders bevorzugt 1,05 bis 1,15 mol Iodid und 0,9 bis 3,0 mol Iod, bevorzugt 1,0 bis 2,0 mol Iodid, besonders bevorzugt 1,2 bis 1,6 mol Iodid eingesetzt.

15 Die Menge vollentsalztes Wasser in den Verfahrensschritten B) und C) ist nicht kritisch. Harz und Iod sollten jedoch in beiden Behältern stets mit Flüssigkeit bedeckt sein. Empfohlen wird die Verbindungsrohre zwischen den beiden Gefäßen mit einem Sieb oder einer Fritte zu schließen, um eine unerwünschte Vermischung von Harz und Iodkristallen zu vermeiden (Gefahr von Iodverkrustungen auf dem Harz). Die Beladung des Harzes mit der Polyiodidlösung im Verfahrensschritt C) erfolgt zwischen 20 10 und 90°C, bevorzugt zwischen 20 und 60°C, besonders bevorzugt zwischen 35 und 50°C. Sie wird beendet, wenn alle Iodkristalle sich aufgelöst haben und die Farbe der wässrigen Lösung, die zu Beginn tief violett gefärbt ist, sich über rotbraun nach gelb aufgehellt hat. Unter wirtschaftlichem Aspekt definiert man einen Endpunkt über einen Grenzwert des Iodgehaltens. Es hat sich gezeigt, dass unterhalb 25 eines Grenzwertes von 250 ppm Iod der Iodierungsvorgang unwirtschaftlich wird. Um teures Iod und Iodid zu sparen, kann die Reaktionslösung über frisches Harz (am besten in einer Säule) gegeben werden. Iod und Iodid werden nahezu quantitativ aufgenommen (s. Beispiel 1).

30 Die gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren erhältlichen Iodharze weisen erhebliche Vorteile gegenüber den Harzen gemäß dem Stand der Technik auf.

Die wichtigsten Vorteile sind insbesondere, aber nicht ausschließlich in industriellen Wasseraufbereitungsanlagen, wie z. B. Trinkwasserdesinfektionsanlagen:

- 5       ▪ Geringerer Druckverlust, damit verbunden höhere Durchflussgeschwindigkeiten bei Betrieb unter hydrostatischem Druck, größere Harzschichthöhen, kleinere Behälterdurchmesser, verminderter Platzbedarf, Reduktion der Investitionskosten in industriellen Trinkwasseraufbereitungsanlagen.
- 10       ▪ Höhere nutzbare Kapazität, niedrigerer Eigenwasserbedarf beim Anfahren der Anlage, geringerer Harzbedarf.
- 15       ▪ Schnellere Austauschgeschwindigkeit erlaubt kürzeste Kontaktzeiten, sehr scharfe Beladungsfront, damit verbunden Reduktion der Mindestarbeitsschichthöhe.
- 15       ▪ Hohe mechanische und osmotische Stabilität erlauben hohe Standzeit und extreme Belastungen.

Die erfindungsgemäßen Ionenaustauscherharze mit Polyiodidgruppen können z. B. zur Desinfektion von Trinkwasser, etwa in kommunalen, industriellen oder domestizilen Trinkwasseraufbereitungsanlagen eingesetzt werden.

20

Die erfindungsgemäßen Harze können zur Desinfektion von entsalztem, teilentsalztem oder nicht entsalztem Wasser eingesetzt werden. Auch enthärtete oder teilenthärtete Wasser können mit Hilfe der erfindungsgemäßen Harze desinfiziert werden.

- 25       Solche desinfizierten Wasser werden sowohl im üblichen Haushaltsbereich als auch in industriellen Anwendungen eingesetzt. Besondere Anforderungen an desinfiziertes Wasser stellen insbesondere Einrichtungen der medizinischen Versorgung, wie z. B. Krankenhäuser, Erste-Hilfe-Stationen, Katastropheneinsätze, Feldlazarette oder Pharmaindustrie. Die hier geforderten keimfreien Wasser können auch unter schwierigen
- 30       Bedingungen mit den erfindungsgemäßen Iodharzen erfüllt werden.

Neben der desinfizierenden Wirkung der Harze können diese auch in der chemischen Industrie bei Reaktionen in Gegenwart von Iod oder Polyiodid eingesetzt werden. Als Beispiele seien hier Iodierungen von chemischen Verbindungen, bevorzugt Aromaten oder Alkylverbindungen, genannt.

5

Die erfindungsgemäßen Harze können sowohl im analytischen, labortechnischen als auch im industriellen bzw. großtechnischen Maßstab Verwendung finden. Ihr Einsatz ist unabhängig von der Größenordnung und richtet sich nur nach dem Verhältnis Harzmenge, Arbeitshöhe und/oder Durchflussmenge einerseits und Ausmaß der Infektion andererseits.

10

Sinnvollerweise wird das ideale Verhältnis durch Vorversuche festgelegt. Einen Hinweis auf die Dimensionierung geben die Beispiele 1 und 2.

15

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Ionenaustauscherharze soll an Hand nachfolgender Beispiele erläutert werden.

**Beispiele****Beispiel 1**5      **Apparatur:**

- 1 Liter Vorlagegefäß (temperierbar) mit Rührer, Temperaturfühler und Glasfrittenrohr, Thermostat
- 1 Liter Reaktionsgefäß mit Rührer, Einlass unten und Auslass oben (beide mit Glasfritte)
- Pumpe
- 500 ml Säule zum Reinigen der Reaktionslösung

10

15

20

25

30

0,5 mol (400 ml) monodisperser starkbasischer Anionenaustauscher in der Chloridform (aus EP-A 1.000.660, Beispiel 2) wird im Reaktionsgefäß vorgelegt und das Gefäß mit 600 ml vollentsalztem Wasser aufgefüllt. Im Vorlagegefäß werden 0,5 mol (83 g) Kaliumiodid und 600 ml vollentsalztes Wasser (VE Wasser) zugegeben und gerührt. Dabei muss eine klare Lösung entstehen. Anschließend wird 0,67 mol (170 g) Iod zugegeben. Die Iodkristalle lösen sich zu Beginn nur zu einem kleinen Teil und bedecken den Boden. Das Frittenrohr ist in der Höhe so angeordnet, dass es in die Lösung eintaucht, aber nicht mit dem Iod in Berührung kommt. Die wässrige Lösung wird unter Rühren auf 40°C erwärmt. Danach wird mit dem Umpumpen der intensiv violett gefärbten Lösung begonnen. Während der Reaktion werden beide Gefäße gerührt. Das Reaktionsgefäß kann, muss aber nicht beheizt werden. Ohne Heizung erreicht es aber durch das Umpumpen fast die Temperatur der Iod-/Iodidvorlage. Nach ca. 3,5 h ist der Iod-Bodensatz in der Vorlage verschwunden und die Polyiodid-Lösung beginnt sich aufzuhellen. Nach 5 h wird die Reaktion beendet. Die Farbe der Lösung ist gelb. Der Iodgehalt der Lösung beträgt 81 ppm, der Iodidgehalt 483 ppm, der Chloridgehalt 1,23 %.

Das fertige Harz wird mit 12 Liter vollentsalztem Wasser in einer Säule gewaschen.

- Volumen Iodharz: 318 ml.
- Gesamtiodgehalt: 494,8 g Iod / Liter Iodharz.

5 Elution mit salzhaltigem Modellwasser

- Nach 3,5 Liter: 5,9 ppm Iod, 2,0 ppm Iodid
- Nach 189 Liter: 2,9 ppm Iod, 2,6 ppm Iodid.

10 Die Reaktionslösung (1000 ml) wird in einer Säule über 50 ml frisches Harz (Chloridform) gegeben. Iod und Iodid werden vom dem Harz aufgenommen. Die oberste Schicht des Harzes ist braun gefärbt. 1000 ml ablaufendes Wasser enthalten 0,017 ppm Iod, 0,030 ppm Iodid und 1,13 % Chlorid.

Analysenmethoden

15

a) Gesamtiodgehalt des Harzes

10 ml des Iodharzes werden in einer Säule mit 500 ml 2 m NaOH und einer Geschwindigkeit von 1 ml/min eluiert. 10 ml des Eluats werden mit 10 ml HCl angesäuert, mit 1 ml Stärkelösung versetzt und mit 0,1 M Natriumthio-sulfatlösung bis zum Verschwinden der Blaufärbung titriert.

20

b) Iod- und Iodidgehalt im ppm-Bereich (Leucokristallviolett-Methode gemäß AWWA Standard Methods, 17<sup>th</sup> Edition, 4-102, 4-107)

Iod wird mit Hilfe von Quecksilber-(II)-Ionen zu Hypoiodid oxidiert. Dieses oxidiert farbloses Leucokristallviolett [4,4',4''-Tri(N,N-dimethylanilin)-methan] zu einem violetten Farbstoff. Die Bestimmung der Iodkonzentration erfolgt photometrisch. Das Absorptionsmaximum des Farbstoffs liegt bei 592 nm in einem pH-Bereich von 3,5 bis 4,0. Iodid wird durch Kaliummonoper-sulfat zu Iod oxidiert und als solches bestimmt.

25

30

## c) Test mit salzhaltigem Modellwasser

25 ml Iodharz werden in einer Säule mit Wasser eluiert (2 Liter/h), das 300 ppm Chlorid und 200 ppm Hydrogencarbonat, beide als Natriumsalze, enthält.

5

**Beispiel 2**

0,5 mol (382 ml) monodisperser starkbasischer Anionenaustauscher in der Chloridform (aus EP 1.000.660, Beispiel 2) wird im Reaktionsgefäß vorgelegt und das Gefäß mit 600 ml vollentsalztem Wasser aufgefüllt. Im Vorlagegefäß werden 0,543 mol (90,1 g) Kaliumiodid und 600 ml vollentsalztes Wasser zugegeben und gerührt. Dabei muss eine klare Lösung entstehen. Anschließend wird 0,709 mol (180 g) Iod zugegeben. Die Iodkristalle lösen sich zu Beginn nur zu einem kleinen Teil und bedecken den Boden. Das Frittenrohr ist in der Höhe so angeordnet, dass es in die Lösung eintaucht, aber nicht mit dem Iod in Berührung kommt. Die wässrige Lösung wird unter Rühren zunächst 2 h bei Raumtemperatur auf das Harz gepumpt. Während der Reaktion werden beide Gefäße gerührt. Anschließend wird innerhalb von 2 h das Vorlagegefäß auf 43°C gebracht und weitere 16 h bei 43°C umgepumpt. Die Farbe der Lösung ist hellbraun. Der Iodgehalt der Lösung liegt unter 10 ppm. Das fertige Harz wird mit 8 Liter vollentsalztem Wasser in einer Säule gewaschen.

- Volumen Iodharz: 300 ml.
- Gesamtiodgehalt: 544 g Iod / Liter Iodharz.

## 25 Elution mit salzhaltigem Modellwasser

- Nach 4 Liter: 3,3 ppm Iod, 2,1 ppm Iodid

**Beispiel 3 (Vergleichsbeispiel)**

30 0,5 mol (400 ml) monodisperser starkbasischer Anionenaustauscher in der Chloridform (aus EP-A 1.000.660, Beispiel 2) wird in der Säule mit 1 mol (166 g Kaliumio-

did) in 2000 ml VE-Wasser in die Iodid-Form überführt und mit 20 Bettvolumen VE-Wasser gewaschen. Ausbeute: 285 ml Harz in der Iodid-Form.

5 Das Harz in der Iodid-Form wird in das Reaktionsgefäß von Beispiel 1 eingefüllt und mit VE-Wasser aufgefüllt. In das Vorlagegefäß von Beispiel 1 werden 0,584 mol (148,3 g Iod und 400 ml VE-Wasser) vorgelegt und auf 70 – 72°C erwärmt. Nur die iodhaltige wässrige Lösung ohne Iodid wird über das Harz im Kreis gepumpt. Nach 19 h sind keine Iodkristalle im Vorlagegefäß zu beobachten, die wässrige Lösung ist schwach braun gefärbt. Nach 23 h wird die Reaktion beendet. Der Iodgehalt liegt  
10 unter 10 ppm. Das Harz wird schließlich mit VE-Wasser ausgewaschen.

- Volumen Iodharz: 260 ml
- Gesamtiodgehalt: 510 g Iod / Liter Iodharz

15 Elution mit salzhaltigem Modellwasser

- Nach 4 Liter: 0,2 ppm Iod, 1,7 ppm Iodid
- Nach 35 Liter: 0,2 ppm Iod, 1,6 ppm Iodid

20 Die Iodabgabe ist damit zu gering für eine Anwendung zur Desinfektion von Trinkwasser.

#### **Beispiel 4 (Vergleichsbeispiel)**

25 0,628 mol (400 ml) handelsüblicher heterodisperser starkbasischer Anionenaustauscher in der Chloridform wird in der Säule mit 1,256 mol (208,5 g Kaliumiodid in 1000 ml VE-Wasser) in die Iodid-Form überführt und mit 20 Bettvolumen VE-Wasser gewaschen. Ausbeute: 320 ml Harz in der Iodid-Form.

30 Das Harz in der Iodid-Form wird in einem 6 Liter Glasreaktor mit Rührer bei Raumtemperatur mit 0,84 mol (139,7 g) Kaliumiodid und 0,757 mol (192 g) Iod in 4 Liter

VE-Wasser 48 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird das Harz in einer Säule mit VE-Wasser bis zum klaren Ablauf eluiert.

- Volumen Iodharz: 325 ml
- 5    ▪ Gesamtiodgehalt: 540 g Iod / Liter Iodharz

Elution mit salzhaltigem Modellwasser

- Nach 2 Liter:                    1,7 ppm Iod, 6,5 ppm Iodid

- 10    Die Iodabgabe ist zu gering, die Iodidabgabe aber zu hoch für eine Anwendung zur Desinfektion von Trinkwasser.

Bei einer anfänglichen Iodabgabe unter 3 ppm ist die Desinfektionswirkung zu gering, bei einer Abgabe von >4ppm Iodid ist der bei vielen Iodharzkatuschen nachgeschaltete Iodid-/Iodfänger zu schnell erschöpft.

15



**Patentansprüche**

- 5
1. Verfahren zur Herstellung monodisperser starkbasischer Anionenaustauscher mit Polyiodidgruppen, dadurch gekennzeichnet, dass man
- A) monodisperse starkbasische Anionenaustauscher in einem Behälter in Wasser vorlegt und
- 10 B) in einem zweiten Behälter eine Mischung aus Iod, Iodidsalz und Wasser herstellt und
- C) die wässrige Phase aus B) im Kreis über das Harz fährt, bis alle Iodkristalle aufgelöst sind.
- 15 2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass im Verfahrensschritt A) gelförmige oder makroporöse Harze eingesetzt werden.
3. Verfahren gemäß der Ansprüche 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, dass im Verfahrensschritt A) die Austauscherharze in der Salzform eingesetzt werden.
- 20 4. Verfahren gemäß der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass im Verfahrensschritt B) als Iodidsalze Alkali-, Ammonium- oder Erdalkali-Iodide eingesetzt werden.
- 25 5. Verfahren gemäß der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass pro mol starkbasischem Anionenaustauscher in der Salzform 0,7 bis 2,0 mol Iodid eingesetzt wird.
- 30 6. Verfahren gemäß der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Beladung des Harzes mit der Polyiodidlösung bei Temperaturen zwischen 10 und 90°C erfolgt.

7. Monodisperse starkbasische Anionenaustauscher mit Polyiodidgruppen erhältlich durch

5 A) Vorlegen monodisperser starkbasischer Anionenaustauscher in einem Behälter mit Wasser und

B) Herstellen einer Mischung aus Iod, Iodidsalz und Wasser in einem zweiten Behälter und

10

C) Fahren der wässrigen Phase aus B) im Kreis über das Harz, bis alle Iodkristalle aufgelöst sind.

15

8. Iodharze gemäß Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass diese eine Iodabgabe von 3-7 ppm und eine Iodidabgabe  $<4$  ppm aufweisen.

20

9. Verwendung der monodispersen starkbasischen Anionenaustauscher mit Polyiodidgruppen gemäß Anspruch 7 zur Trinkwasserdesinfektion und Trinkwasseraufbereitung.

10. Verwendung der monodispersen starkbasischen Anionenaustauscher mit Polyiodidgruppen gemäß Anspruch 7 zur Desinfektion von Wässern im Haushaltsbereich, in der Pharmaindustrie, in der chemischen Industrie sowie in Einrichtungen der medizinischen Versorgung.

25

11. Chemische Reaktionen in Gegenwart von Iod oder Polyiodid, dadurch gekennzeichnet, dass monodisperse starkbasische Anionenaustauscher mit Polyiodidgruppen gemäß Anspruch 7 eingesetzt werden.

**Iodharze**

**Z u s a m m e n f a s s u n g**

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von monodispersen Ionenaustauschern mit Polyiodidgruppen, die Harze selber sowie deren Verwendung zur Trinkwasseraufbereitung und Trinkwasserdesinfektion.